

Process for treating cellulosic fibres, as well as fibrous cement products and compositions for their production.

Publication number: EP0331666 (A1)

Publication date: 1989-09-06

Inventor(s): MIKO HANS-JÜRGEN DIPL.-ING.; KIRCHMAYR KARL DIPL.-ING.; HÜTTNER GERHARD DIPL.-ING.; WATZKA BRUNO +

Applicant(s): ETERNIT WERKE HATSCHEK L (A1); REDCO SA (BE); ETERNIT FINANCIERE (FR) +

Classification:

- international: C04B18/22; C04B18/04; (IPC)-7: C04B18/28

- European: C04B18/22

Application number: EP1990000005 19900116

Priority number(s): AT19880000334 198800218

Also published as:

- ☒ EP0331666 (B1)
- ☒ HU212125 (B)
- ☒ GR9000319 (I2)
- ☒ E62066298 (I3)
- ☒ AT69037 (I)

info >>

Cited documents:

- ☐ AT364364B (B)
- ☐ US3311482 (A)
- ☐ GB2170234 (A)
- ☐ EP0015938 (A1)
- ☐ GB268646 (A)

Abstract of EP 0331666 (A1)

A process is proposed for the treatment of cellulosic fibres, in particular cellulose pulp, in an aqueous suspension with finely dispersed, preferably condensed silica, which is etope oil characterised in that the cellulosic fibres are suspended in an alkaline solution, silica is added and, after distribution of the latter in the suspension, is fixed on and, if appropriate, in the fibres by addition of a polyelectrolyte; fibre cement products or mixtures for the manufacture thereof produced from cellulose fibres treated in this way are also proposed.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 331 666
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 89890005.5

Int. Cl.: C 04 B 13/28

Anmeldetag: 10.01.89

Priorität: 18.02.88 AT 384/88

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.09.89 Patentblatt 89/35

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Anmelder: Elamil-Werke Ludwig Hatschek AG
A-4840 Vöcklabruck (AT)

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE GR LI LU SE AT

Anmelder: REDCO SA
Kulmermanstreet 1
B-2920 Kapelle-op-den-Bos (BE)

Benannte Vertragsstaaten: BE ES GR NL

Anmelder: S.A. Financière Eternit
33, rue d'Artois
F-75008 Paris (FR)

Benannte Vertragsstaaten: FR IT

Erfinder: Miko, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.
Kogl 7,
A-4210 Unterwelleradorf (AT)

Kirchmayr, Karl, Dipl.-Ing.
Am Pfaffenfeld 82
A-4840 Vöcklabruck (AT)

Hüttner, Gerhard, Dipl.-Ing.
Redl 16,
A-4871 Zipf (AT)

Watzke, Bruno
Maximilienstrasse 4
A-4840 Vöcklabruck (AT)

Vertreter: Collin, Hans, Dipl.-Ing. Dr. et al
Patentanwält Dipl.-Ing. Dr. Hans Collin Dipl.-Ing. Erwin
Guresch Dipl.-Ing. Armin Hilpert Mariahilfer Strasse 53
A-1070 Wien (AT)

Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern sowie Faserzementprodukte und Mischungen zu ihrer Herstellung.

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern, insbesondere Zellstoff, in wässriger Aufschlämmung mit feinteiliger, vorzugsweise kondensierter, Kieselsäure, vor allem mit dem Kennzeichen, daß die Zellulosefasern in einer alkalischen Lösung aufgeschlämmt, Kieselsäure zugegeben und nach deren Verteilung in der Aufschlämmung durch Zugabe eines Polyelektrolyten an und gegebenenfalls in den Fasern fixiert werden; sowie mit so behandelten Zellulosefasern hergestellte Faserzementprodukte bzw. Mischungen zu ihrer Herstellung.

EP 0 331 666 A1

Beschreibung

Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern sowie Faserzementprodukte und Mischungen zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern, insbesondere Zellstoff, in wässriger Aufschlämmung mit feinteiliger, vorzugsweise kondensierter, Kiesel säure sowie unter Verwendung derart vorbereiteter Fasern hergestellte Faserzementprodukte und Mischungen zu ihrer Herstellung.

Der Einsatz von feinteiliger Kiesel säure und auch kondensierter amorpher Kiesel säure, wie sie als staubförmiges Nebenprodukt bei verschiedenen hittemännlichen Verfahren anfällt, bei der Herstellung von Faserzementzeugnissen ist bekannt. Ebenso bekannt ist der Einsatz von verschiedenen Zellulosefasern, unter anderem Zellstoff, in Faserzementprodukten, wo unbehandelte Zellulosefasern hauptsächlich die Rolle von Füllfasern zur Zementretention beim Nachherstellungsverfahren spielen.

Es sind auch schon verschiedene Verfahren bekannt geworden, nach denen für den Einsatz in Faserzementprodukten vorgesehene Zellulosefasern zur Verbesserung ihrer Eigenschaften vorbehandelt werden. Unter anderem ist es bekannt, Zellulosefasern dazu mit Holzschutzmitteln zu tränken, durch Tränkung mit Kiesel säurelösungen die Fasern zu verkleben oder tertiäre Phosphate auf den Fasern abzulagern.

In der GB-A 2 270 234 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem Fasermaterial und andere Verstärkungsmaterialien für Faserzementprodukte mit amorpher kondensierter Kiesel säure behandelt werden. Diese Kiesel säure wird auch als Kiesel säure auch bezeichnet und wird im englischen Sprachgebrauch mit CSF und im deutschen Sprachgebrauch mit KSS abgekürzt. Nach dem bekannten Verfahren werden Fasern aus Glas, Kohlenstoff oder Metall sowie organische Fasern behandelt; Zellulosefasern sind in der Druckschrift nicht erwähnt. Die Fasern werden dazu bevorzugt in eine KSS-Aufschlämmung eingebracht, als andere Möglichkeiten sind das Aufsprühen oder Aufwalzen der Aufschlämmung auf das Fasermaterial genannt.

Mit dem Ziel des besseren Eindringens der KSS-Partikel in die Faserzwischenräume - die GB-A 2 270 234 bezieht sich sachlich praktisch nur auf Glasfaserprodukte wie Rovings - enthält die KSS-Aufschlämmung vorteilhaft etwa 0,5 bis etwa 40 Masse-% eines Dispersionsmittels in Form von handelsüblichen Zementverflüssigern. Es wird angegeben, daß ein gutes Eindringen der KSS-Partikel in die Faserzwischenräume der Faserbündel erzielt wird und auch viele KSS-Partikel an der Strangoberfläche anhaften.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Zellulosefasern zeigt sich jedoch, daß das Anhaften einer ausreichenden KSS-Menge an der Faseroberfläche nicht erreicht wird.

Uo ersandendeweise wurde nunmehr gefunden, daß eine sehr gute Faserbedeckung, die bis zum vollständigen Überziehen der Fasern gehen kann, denn möglich ist, wenn die Zellulosefasern alkalisch vorbehandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist demgemäß vor allem dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulosefasern in einer alkalischen Lösung aufgeschlämmt, Kiesel säure zugegeben und nach deren Verteilung in der Aufschlämmung durch Zugabe eines Polyelektrolyten an und gegebenenfalls in den Fasern fixiert werden.

Es wird angenommen, daß eine Fixierungsreaktion an der Oberfläche und im Inneren der Zellulosefasern eintritt. Es werden bereits gute Ergebnisse ohne Polyelektrolytzugabe erzielt, bevorzugt ist jedoch die Zugabe eines im alkalischen Milieu flockenden Polyelektrolyten, der an die Zellulosefasern bindet und dabei KSS-Teilchen mitfängt.

Bevorzugt wird eine alkalische Lösung eingesetzt, die einen pH-Wert im Bereich von 10 bis 13 aufweist.

Dabei ist es besonders günstig, wenn in der alkalischen Lösung Kalziumionen vorhanden sind, wobei der Gehalt am besten im Bereich von 800 bis 1200 mg/l liegt. Es wird angenommen, daß an den Zellulosefasern und in der Lösung eine Kalziummilchbildung auftritt, die ebenfalls zu einer besseren Bedeckung der Zellulosefasern führt.

Als flockender Polyelektrolyt wird vorzugsweise ein bekannter anionischer Polyelektrolyt eingesetzt. Günstig wird dabei mindestens eine Verbindung aus der Gruppe enthaltend wasserlösliche und in Wasser emulgierbare Polymere eingesetzt, insbesondere mindestens eine Verbindung aus der Gruppe enthaltend Alginat, Polyacrylate, Polyacrylamide, Polyvinylalkohol, Polysaccharide und Polypeptide.

Bevorzugt sind wasserlösliche, mindestens teilweise vernetzte Polyacrylamide und Acrylaacopolymeremulsionen.

Derartige Polyelektrolyte sind zum Flocken von verdünnten Faser/Zementauspensionen bereits bekannt.

Bei der erfindungsgemäßen Zellulosefaserverbehandlung wird günstig der Feststoffgehalt in der Aufschlämmung auf 5 bis 80 g/l eingestellt.

Als feinteilige Kiesel säure wird bevorzugt handelsübliche kondensierte, amorphe Kiesel säure eingesetzt mit einem SiO₂-Gehalt zwischen 70 und 90 % und einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 25 m²/g; günstig in einem Massenverhältnis Kiesel säure : Zellulosefasern von 2:1 bis 3:1.

Die Zellulosefasern können - wie bekannt - von Hölzern oder Einjahrespflanzen stammen, z.B. von Flachs, Stiel oder Hanf.

Wird Zellstoff eingesetzt, so vorzugsweise Kleinfaser-Zellstoff. Der Zellstoff wird vorteilhaft vor und/oder während seiner Aufschlämmung in der alkalischen Lösung auf 18 bis 60°SR, vorzugsweise auf 25 bis 40°SR, aufgemahlen; d.h. man kann auch aufgemahlenen Stoff in die alkalische Lösung einbringen; bevorzugt wird jedoch der Zellstoff in der alkalischen Lösung aufgemahlen. Als alkalische Lösung wird günstig das in Faserzement-Näsenien entfallende sogenannte Maschinenwasser eingesetzt, das etwa folgende Ionenbelastung aufweist: 2000 - 4000 mg/l Na⁺

3000 - 8000 mval K⁺
800 - 1200 mval Ca²⁺
3000 - 8000 mval SO₄²⁻

Der Eindampdruckstand beträgt 2 bis 25 g/l. Überraschenderweise wurde gefunden, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren eine weitaus höhere Alkalistabilität der Zellulosefasern erzielt wird als bei Verwendung von Leitungswasser als Aufschlämm-Medium.

Durch den Einsatz geeigneter Flockungs- oder Retentionsmittel kann auch eine Lumenbeladung der Zellulosefasern mit KSS erzielt werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist wie folgt:

- Aufmahlen des Zellstoffs in alkalischer Salzlösung (Mahlgrad 30 - 60°SR), Stoffkonzentration 1 - 3 %, - Suspensionsierung von KSS in alkalischer Salzlösung oder teilneutralisiertem Abwasser, Feststoffgehalt 5 - 20 %,

- Zusatz der KSS-Suspension zur Suspension des gemahlten Zellstoffs (Zusatzmenge 200 - 800 % KSS, bezogen auf trockenen Zellstoff),

- Intensives Rühren der Mischung (2 - 8 min),

- Zusatz von 0,005 - 0,1 % eines geeigneten, im alkalischen Bereich wirksamen Flockungs- oder Retentionsmittels,

- Intensives Rühren der Mischung (1 - 2 min).

Die Ca²⁺-Belastung der alkalischen Salzlösung ist etwa 1000 mval.

Im folgenden Beispiel 1 wird der Einfluß der erfindungsgemäßen KSS-Belastung an Hand der Festigkeit (Zero-Span-Test) von aus den behandelten Zellulosefasern gebildeten Papierblättern (Flächengewicht 60 g/m²) in einem Alterungsverfahren bestimmt, das aus aufeinanderfolgenden Prüfzyklen besteht, jeder Prüfzyklus ist wie folgt: Bildung einer Suspension aus vorher erfindungsgemäß behandelte Fasern in alkalischer Salzlösung, Lagerung der Suspension in verschlossenem Behälter bei 60°C (72 h), Filtration, Trocknung bei 80°C unter Frischluftzufuhr (24 h). Nach jedem Zyklus wird ein Papierblatt gebildet und auf Festigkeit geprüft.

Beispiel 1:

a) 511 g (etro) ungelichteter Sulfatzellstoffs wurden in 5 l Maschinenwasser (gesättigtes Fabrikationswasser aus der Faserzementproduktion, pH 12,5) eingeweiht, nach 4 h mit weiteren 16 l Maschinenwasser versetzt und im Laborholländer auf einen Mahlgrad von 35°SR gemahlen.

Mit Hilfe eines Dissolvers wurde eine Suspension von 1000 g KSS in 4000 ml Maschinenwasser hergestellt. Zu 1 l Zellstoffesuspension wurden 220 g KSS-Suspension zugesetzt und die Mischung 5 min lang mit dem Dissolver intensiv gerührt. Dann wurden 5 ml einer 0,2 %-Lösung des Retentionsmittels Cartaretin 532 (Cartaretin 532 ist ein anionisches Polyacrylamid) zugesetzt und weiters 2 min intensiv gerührt. Die so hergestellte Suspension wurde mit Maschinenwasser auf einen Zellstoffgehalt von 10 g/l verdünnt und dem oben angeführten Alterungs-test unterworfen. Als Vergleichspro-

be dient ein in Leitungswasser auf 35°SR aufgemahlener, unter Zusatz des gleichen Flockungsmittels mit KSS behandelter Zellstoff.

Zugfestigkeitsindex ZFI (Nm/g) bei Zero-Span-Prüfung naß:

Prüfzyklen	erfindungsge-mäß	Vergleich
0	142	138
4	99	53
10	72	18

b) In gleicher Weise wie unter a) wurde Zellstoff aufgemahlen und mit KSS behandelt, nur wurde anstelle von Maschinenwasser ein teilweise neutralisiertes Abwasser der Kläranlage (pH-Wert 10,5, Gesamtsäuregehalt 2 g/l) für die Herstellung der Zellstoff- und der KSS-Suspension benutzt. Für den Alkalistabilitätest wurde ebenfalls dieses Wasser herangezogen.

Zugfestigkeitsindex ZFI (Nm/g) bei Zero-Span-Prüfung naß:

Prüfzyklen	erfindungsge-mäß	Vergleich
0	150	138
4	93	53
10	62	18

Man erkennt, daß die Zugfestigkeit der aus erfindungsgemäß in einer alkalischen Salzlösung mit KSS beladenen Zellulosefasern gebildeten Papierblätter, mithin die Alkalistabilität der Zellulosefasern, weit- aus höher ist als beim Einsatz von Leitungswasser bei der Beladung. In den folgenden Beispielen 2 und 3 wird das erfindungsgemäße Verfahren und die Weiterverarbeitung der so behandelten Zellulosefasern zu Faserzementprodukten weiter erläutert.

Beispiel 2:

a) 300 kg ungelichteter Sulfatzellstoff (etro) wurden mit Hilfe eines Pulpers in 9700 l Maschinenwasser (Überwasser vom Klärrelauf der Plattenmaschine) suspendiert und mittels eines Twin-Flow-Refiners auf einen Mahlgrad von 35°SR aufgemahlen. Die Suspension des gemahlten Zellstoffs (Stoffkonzentration 3 %) wurde mit 2500 kg einer Suspension von KSS im Maschinenwasser (j Teil KSS auf 4 Teile Maschinenwasser) in einem intensivenmischer 15 min lang gemischt. Dann wurden 120 l einer 1 %igen Lösung von Cartaretin 532 zugesetzt und weiters 5 min intensiv gemischt. Der so vorhandene Zellstoff gelangt dann in eine Vorrats-tüte.

b) 1787 kg behandelte Zellstoffesuspension wurden in einem Turbomischer dosiert, 24 kg

einer 25 %igen Styrolacrylatdispersion und 800 l Maschinenwasser zugesetzt und nach 3 min Mischzeit in einen langsam laufenden Mischer übergeführt, wo 110 kg Kalksteinhohl und 560 kg Portlandzement 276 zugesetzt wurden. Diese Mischung wurde 5 min gerührt und umgepumpt und gelangte dann in die Vorratsbütte der Plattenmaschine (Hatschel-Maschine). Dort wurde in bekannter Weise ein Vlies gebildet und mittels einer Formwalze bis zur gewünschten Dicke aufgewalzt. Das entstehende, zylinderförmige Stück wurde aufgeschnitten, oben ausgebreitet und in Platten gewünschter Dimension gestanzt. Diese wurden auf Blechen abgelegt, gestapelt und anschließend mit einem Druck von 900 bar 20 min lang gepreßt.

Beispiel 3

a) 500 kg ungebleichter Sulfatzellstoff wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 2a in Maschinenwasser aufbereitet und mit KSS und Flockungsmittel behandelt.

b) 1767 kg dieser Suspension wurden in einen Turbinenrührer dosiert und mit 500 kg einer Aufschlammung von 200 kg Polyäthylenfibrillen und 80 kg PVA-Faser in 9720 l Maschinenwasser versetzt und 3 min gerührt. Dann wurden 24 kg einer 25 %igen Styrolacrylatdispersion und weitere 300 l Maschinenwasser zugesetzt und die Mischung weitere 3 min gerührt. Dann wurde die Mischung in einen langsam laufenden Rührer übergeführt, wo 110 kg Kalksteinhohl und 560 kg Portlandzement 275 zugesetzt wurden. Nach 5 min Mischzeit unter Rühren und Umpumpen gelangte die Suspension in die Vorratsbütte der Plattenmaschine (Hatschel-Maschine). Dort wurden in der oben beschriebenen Weise Fasorzementplatten hergestellt und anschließend in bekannter Weise zu Wellplatten verformt.

Die erfindungsgemäß mit KSS beladenen Zellulosefasern weisen eine große Oberfläche und ein hohes Zementretentionsvermögen beim Einsatz im Naßverfahren zur Herstellung von Fasorzementprodukten auf. Auf der anderen Seite ist ihre Festigkeit und Beständigkeit in der Zementmatrix so gut, daß in erfindungsgemäßen Fasorzementprodukten, die durch einen Gehalt an erfindungsgemäß mit KSS beladenen Zellulosefasern gekennzeichnet sind, der Einsatz von organischen eigentlichen Verstärkungsfasern neben den Zellulosefasern unterbleiben kann.

Selbstverständlich stehen derartige Zusätze aber im Belieben des Fachmanns. Die erfindungsgemäßen Fasorzementprodukte können weiterhin auch zusätzliche anorganische Fasern, wie Mineralwolle, Glasfasern, Kohlenstofffasern oder Stahlfasern enthalten. Als organische Verstärkungsfasern sind z.B. Synthesfasern wie Polyester-, Polyvinyl-, Polyvinylalkohol-, Polyäthylen-, Polypropylen-, Polyacrylnitril- und Polyacrylamidfasern zu nen-

nen; auch Fibrille können eingesetzt werden.

In den Ansatzmischungen zur Bildung der erfindungsgemäßen Fasorzementprodukte können weiterhin branchenübliche Zusätze und Zuschläge vorhanden sein, so z.B. Füllstoffe wie Glimmer, Vermiculit, Kieselgur, Perlit, Biotin, Diatomit und gemahlener Quarz, Kieselalunehaltiger Sand und Flugscha, Farbstoffe, Mittel zum Wasserdichtmachen, Abbinde- und Härtungsbeschleuniger wie Kalzinierdioxid und Aluminiumsulfat, Flockungsmittel und Dispergiermittel, Füllersubstanzen wie Wollastonit-Kristalle, organische und anorganische Plastifikatoren und Faserdispersionen, wie z.B. hydrophile anorganische kolloidale Teilchen wie hydrophile Kieselkure mit einer spezifischen Oberfläche größer als 100 m²/g, sowie behandelte oder unbehandelte kolloidale Partikelchen.

Ebenso können sich die Prozentsätze in den Ansatzmischungen im üblichen Rahmen bewegen. Es ist z.B. bekannt, Ansatzmischungen zu verarbeiten, die -bezogen auf Trockensubstanz- 5 bis 30 % Fasern, 15 bis 50 % KSS, 20 bis 80 % Kalk und/oder Materialien, die in Gegenwart von Wasser Kalk freisetzen (d.h. Portlandzement) sowie 0 bis 40 % Zusätze enthalten.

Selbstverständlich kann der Gehalt der Ansatzmischungen zur Bildung der erfindungsgemäßen Fasorzementprodukte an erfindungsgemäß KSS-beladenen Zellulosefasern auch unterhalb von 5 %, bezogen auf Trockensubstanz, liegen. Die erfindungsgemäßen Fasorzementprodukte werden nach üblichen Verfahren gewonnen, insbesondere nach dem Naßverfahren grüne Formkörper gebildet, die dann - vorzugsweise nach Pressen und bei erhöhter Temperatur - aushärten gelassen werden. Hierzu ist auch ein Autoklavieren und eine Vorhärtung bekannt, wobei Autoklaventemperaturen zwischen 100 und 240°C, vorzugsweise von 130 bis 190°, üblich sind. Vorhärtungsschritte werden insbesondere bei Temperaturen zwischen 200 und 100°C und relativen Luftfeuchtigkeiten von 60 bis 100 % während 6 bis 24 h durchgeführt.

Patentsprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Zellulosefasern, insbesondere Zellstoff, in wässriger Aufschlammung mit feinteiliger, vorzugsweise kondensierter, Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulosefasern in einer alkalischen Lösung aufgeschlammmt, Kieselsäure zugegeben und nach deren Verteilung in der Aufschlammung durch Zugabe eines Polyelektrolyten an und gegebenenfalls in den Fasern fixiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine alkalische Lösung eingesetzt wird, die einen pH-Wert im Bereich von 10 bis 13 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß eine alkalische Lösung eingesetzt wird, die einen Gehalt von 800 bis 1200 mmol Kalziumionen aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein anionischer Polyelektrolyt insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 1 %, bezogen auf die Aufschümmung, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolyt mindestens eine Verbindung aus den Gruppen wasserlösliche und in Wasser emulgierbare Polymere eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolyt mindestens eine Verbindung aus den Gruppen Alginate, Polyacrylate, Polyacrylamide, Polyvinylalkohol, Polysaccharide und Polypeptide eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolyt wasserlösliche, mindestens teilweise vernetzte Polyacrylamide eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolyt Acrylat-copolymeremulsionen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt in der Aufschümmung auf 6 bis 30 g/l

eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Kieselsäure mit einem SiO₂-Gehalt zwischen 70 und 90 % eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß amorphe Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 25 m²/g eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß 200 bis 300 Masse-% amorphe Kieselsäure, bezogen auf Zellulosefasern, eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Zellstoff eingesetzt wird, der vor und/oder während seiner Aufschümmung in der alkalischen Lösung auf 18 bis 50 °SR, vorzugsweise auf 25 bis 40 °SR, aufgemahlen wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Kiefern-Sulfitzellstoff eingesetzt wird.

15. Faserzementprodukte bzw. Mischungen zu ihrer Herstellung, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an nach einem der Ansprüche 1 bis 14 behandelten Zellulosefasern aufweisen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 89 0005

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anmeldung	KLASSIFIKATION UER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	AT-B- 364 304 (STEIRISCHE MAGNESIT-INDUSTRIE AG) * Ansprüche 1,3 *	1	C 04 B 18/28
A	-----	2,12	
Y	US-A-3 311 483 (GARNIER) * Spalte 4, Zeilen 11-22 *	1	
A	-----	5,6	
D,A	GB-A-2 170 234 (ELKEM) * Zusammenfassung *	1	
A	EP-A-0 015 538 (KUBOTA LTD) * Ansprüche 1-3 *	4-7	
A	GB-A- 269 045 (ARNESEN) * Insgesamt *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGABEN (Int. Cl.4)
			C 04 B
Recherchiert von DEN HAAG		Abschließendes der Recherche 06-03-1989	Prüfer THEODORIDOU E.
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE		T : der Erfindung zugewiesene Haupt- oder Grundstoffe E : älteres Patentschriftstück, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung als zu betrachten Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer bestimmten Veröffentlichung desselben Kategorie A : technologischer Hinweisgrund G : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenbericht		d : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument	

EP 89 89 0005 (1989) 0005



Description of EP0321666

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Method to the treatment of cellulose fibers as well as fibrated concrete products and mixtures to their production

The invention relates to a method to the treatment of cellulose fibers, in particular pulp, in aqueous slurry with more finely divided, preferably more condensed, silica as well as using such pretreated fibers of prepared fibrated concrete products and mixtures to their production.

The use of finely divided silica and also condensed amorphous silica, like it as powdery byproduct with various metallurgical methods, results, with the production of products of fibrated concrete is known. Just as known is the use of various cellulose fibers, among other things pulp, in fibrated concrete products, where untreated cellulose fibers play the major role from filter fibers to the cement retention with the wet manufacturing process.

Already various methods known became, pretreated after which for the use in fibrated concrete products planned cellulose fibers become the improvement of their properties. Among other things it is known to soak cellulose fibers in addition with wood preservatives to deposit by soaking with silicic acid solutions the fibers to flints or tertiary phosphates on the fibers.

In the G6-A 2,170,234 a method described is, with the fibrous material and other reinforcing materials for fibrated concrete products with amorphous condensed silica treated becomes. This silica will also as silicic acid smoke referred and becomes in the English linguistic usage with CSF and in the German linguistic usage with KSS abbreviated. After the prior art method fibers become from glass, carbon or metal as well as organic fibers treated. Cellulose fibers are not in the document mentioned. The fibers become preferred into a KSS slurry introduced, as other possibilities are the Aufprühen or bonding of the slurry on the fibrous material mentioned.

With the object of the better penetration the KSS slurry contains favourably about 0.5 to approximately 40 mass % of a dispersing agent of the KSS particles into the fiber gaps - the G6-A 2,170,234 refers essentially practical only to glass fiber products such as Rovings - in the form of commercial cement condensers. It becomes indicated that a good penetration will adhere to the KSS particle into the fiber gaps of the fiber bundles achieved and also many KSS particles of the strand surface.

With the application of this method on cellulose fibers it shows up however that the adhesion of a sufficient KSS amount at the fiber surface does not become achieved.

Practicing eraschen derweise now one found that a very good fiber coverage, which can go up to the complete covering of the fibers is possible if the cellulose fibers become alkaline pretreated.

The invention process is accordingly above all characterised in that the cellulose fibers in an alkaline solution mixed into a paste with silica added and after their distribution in the slurry by addition polyelectrolytes on and if necessary in the fibers fixed becomes.

It becomes believed that an adjustment reaction at the surface and inside the cellulose fibers occurs. Already good results without Polyelektrolytzugabe achieved, preferred become are however the addition one in the alkaline environment Rock-end to polyelectrolytes, for which to the cellulose fibers binds and KSS particle drags along.

Preferred one becomes an alkaline solution used, which exhibits a pH value within the range of 10 to 13.

- ▲ It is particularly favorable, if in the alkaline solution calcium ions are present, whereby that is appropriate for content best within the range of 500 to 1200 mval. It becomes believed that at the cellulose fibers and in the solution a calcium silicate formation arises, which likewise leads to a better coverage of the cellulose fibers.

As flake that polyelectrolyte becomes preferably a known anionic polyelectrolyte used. Favorable one becomes thereby at least a compound from the group of contained water-soluble and in waters emulsifiable polymers used. In particular at least a compound from the group of contained alginates, polyacrylates, polyacrylamides, polyvinyl alcohol, polysaccharides and polypeptides.

Preferred ones are water-soluble, at least partly soaped polyacrylamides and acrylate copolymer emulsions.

Such polyelectrolytes are to flakes of diluted fiber/cement grouts already known.

During the cellulose fiber treatment according to invention becomes the favorable solid content in the slurry on 5 to 30 g/l adjusted.

As finely divided silica preferred commercial condensed, amorphous silica becomes used with a SiO₂-Gehalt between 70 and 90% and a specific surface area of 10 to 25 m²/g; favorable in a mass ratio silica: Cellulose fibers from 2:1 to 3:1.

The cellulose fibers can come - like known - from woods or a yearly plants, e.g. of flax, sisal or hemp.

If pulp becomes used, so preferably Klefem Sulfatzellstoff. The pulp becomes favourably forwards and/or during its slurry in the alkaline solution on 10 to 60 DEG SR, preferably on 25 to 40 DEG SR, up-milled; i.e. one can bring also up-milled fabric into the alkaline solution; preferred becomes however the pulp in the alkaline solution up-milled. As alkaline solution the favorable so called machine water resulting in fibrated concrete wet plants becomes used, which exhibits the subsequent on loading:

2000 - 4000 mval well < +>
3000 - 8000 mval K< +>

3000 - 8000 mval K⁺ + >

600 - 1200 mval approx. < + > < + >

3000 - 8000 mval SO₄²⁻ → ⁻ → ⁻

The Eindampfrückstand amounts to 2 to 25 g/l.

Surprisingly it was found that becomes achieved with the invention process a by far higher alkali stability of the cellulose fibers as with use of tap water than mixing into a paste with medium.

By the use of suitable flocculation or retention means also a lumen loading of the cellulose fibers with KSS can become achieved.

One particularly preferable embodiment of the invention process is as follows:

- Addition of 0.005 - 0.1% of a suitable flocculation or retention means effective in the alkaline range.
- Intensive stirring the mixture (1 - 2 min).

The approx. $\langle + \rangle \langle + \rangle$ - Loading of the alkaline salt solution is about 1000 mval.

In the following example I becomes the influence of the KSS loading according to invention on the basis the tensile strength (Zero chirp test) of paper sheets formed from the treated cellulose fibers (basis weight 60 g/m² > 2) in an aging procedure contain, which consists of successive test cycles. Each test cycle is as follows: Formation of a suspension from treated before according to invention fibers in alkaline salt solution, storage of the suspension in sealed container with 60 DEG C (72 h), filtration, drying process with 60 DEG C bottom admission of fresh air (24 h). After each Zyluska a paper sheet becomes formed and tested on strength.

Example 1:

a) 511 g (atro) of unbleached sulfate cellulose became in 5 l machine water (acidified production water from fibrated concrete production, pH 12.5) soaked and in the laboratory dutchman on a freeness of 35 DEG SR milled offset after 4 h with other 18 l machine water.

With the help of a Dissolver a suspension of 100g KSS in 4000 became ml machine water prepared. 2 l pulp suspension 210 g KSS suspension added and the mixture 5 min became prolonged agitated intensive with the Dissolver. Then S became ml 0.2% - solution retention means Cartaretin 572 (Cartaretin 572 is an anionic polycrylamide) added and other 2 min an intensive agitated. So the suspension was subjected with machine water on a cellulose content by 16 g/l diluted and the aging test stated above. As comparability sample serves, a portion addition of the same flocculant with KSS treated pulp, up-milled in tap water on 35 DEG SA.

<U> <TABLE> Columns=3

5162

<th>: Tensile strength index ZFI (Nm/g) with Zero chip examination wet:

502

<tb> Head Col 1: Test cycles

<tb> Head Col 2: according to invention

<th> Head Col 3: Comparison

<tb> <SEPTEMBER> 0< SEPTEMBER> 142< SEPTEMBER> 138

<th>< September> 4< September> 99< September> 53

<th>< September> 10< September> 72< September> 16

</table>

b) In same way as bottom A) pulp became up-milled and treated with KSS, only became in place of machine water a partially neutralized effluent of the purification plant (pH value 16.5, entire salt content 2 g/l) for the production the cellulose and of the KSS suspension used. For the small stability test this water was likewise consulted.

```
STEP 5: TABLE Columns=3
```

502

^ashow: Tensile strength index ZFI (Nm/g) with Zero chloramination wet:

555

stb> Head Col 1: Test cycles

```
<tr> Head Col 2: test cycles
```

[illegible]

100< SEPTEMBER> 9< SEPTEMBER> 150< SEPTEMBER> 135

«September» 4: «September» 93< «September» 53

eth < September < 10 < September < 62 < September < 16

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26

KS6 formed paper sheets, therefore the alkali stability of the cellulose fibers, by far higher as with the use of tap water with the loading.

In the subsequent examples 2 and 3 the invention process and the subsequent treatment of the so treated cellulose fibers become fibrated concrete products other explained.

Example 2:

a) 300 kg unbleached sulfate cellulose (suro) became with the help of a pulper in 9700 l machine water (Überwasser) of the clear cycle of the disk machine) suspended and by means of a twin flow refiner on a freeness of 35 DEG SR up-milled. The suspension of the milled pulp (material concentration 3%) became prolonged mixed with 2500 kg of a suspension of KSS in the machine water (1 part KSS to 4 parts machine water) in a high-efficiency mixer 15 min. Then 120 l 1% igen solution of a mixed intensive of Cartaretin 537 metered and other 5 min. The so pretreated pulp arrives then into a Vorratsbütte.

b) 1767 kg of treated pulp suspension became in a Turbomischer metered, 24 kg 25% igen Glykolyerätdispersion and 800 l machine water of an added and after 3 min mixing time into a slow current mixer converted, where 110 kg limestone flour and 560 kg Portland cement became 27% added. This mixture was umgumpelt 5 min agitated and arrived then into the Vorratsbütte of the disk machine (Matschek machine). There a fleece became formed and by means of a format roller up to the desired thickness wound in known manner. The resultant, cylindrical piece was cut open, planar spread and dimension punched desired in plates. These became pressed prolonged with a pressure of 300 bar of 20 min on sheets deposited, stacked and subsequent.

Example 3

a) 300 kg unbleached sulfate cellulose became in same way as in example 2a in machine water conditioned and with KSS and flocculant treated.

b) 1767 kg of this suspension became into a Turbomischer metered and with 500 kg of a slurry of 200 kg of Polyäthylenfibrillen and 80 kg of PVA fiber in 9720 l machine water offset and 3 min agitated. Then 24 kg 25% igen styrene acrylate dispersion and other 300 l machine water metered and the mixture after 3 min agitated. Then the mixture became converted into a slow current stirrer, where 110 kg limestone flour and 560 kg Portland cement became 27% added. After 5 min mixing time bottom agitation and Umpumpen arrived the suspension into the Vorratsbütte of the disk machine (Matschek machine). There fibrated concrete slabs became prepared and subsequent in known manner deformed to corrugated boards in the described above manner.

Loaded according to invention the cellulose fibers with KSS exhibit a large surface area and an high cement retention ability with the use in the wet process to the production of fibrated concrete products. On the other side its strength and resistance are in the cement matrix so good that in fibrated concrete products according to invention, which on are according to invention by content cellulose fibers characterized loaded with KSS the use of organic actual reinforcing fibers beside the cellulose fibers can be omitted.

Of course such additions stand however in the person skilled in the art. The fibrated concrete products according to invention can contain further also synthetic inorganic fibers, like mineral wool, glass fibers, carbon fibers or steel fibers. As organic reinforcing fibers e.g. are: Synthetic fibers such as polyester, polyvinyl, polyvinyl alcohol, PL, polypropylene, to call Polyacrylnitril and Polyacrylamidfaser; also fluids can become used.

In the beginning mixtures to the formation of the fibrated concrete products according to invention further branchenübliche additions and aggregates present can be, as e.g. fillers as mica, vermiculite, diatomaceous earth, perlite, blowing clay/stone, Diatomit and milled quartz, flint-acidic sand and fly ash, coloring means, agent to the waterlight making, tying and curing accelerator as calcium chloride and aluminum sulfate, flocculant and dispersing agent, filler substances as Wellastonit crystals, organic and inorganic Plastifikatoren and fiber dispersing agents, as e.g. hydrophilic inorganic colloidal particles like hydrophilic silica with a specific surface area of large as 160 m² > /g, as well as treated or untreated colloidal portion rups.

Likewise the percentages in the beginning mixtures in the conventional frame can move. It e.g. is known to process beginning mixtures - related to dry matter - the 5 to 50% fibers, 5 to 50% KSS, 20 to 80% lime and/or materials, those in presence of water lime release (among other things Portland cement) as well as of 0 to 40% additions contain.

Of course that can be appropriate for content of the beginning mixtures to the formation of the fibrated concrete products according to invention at KSS loaded according to invention cellulose fibers also below 5%, related to dry matter.

The fibrated concrete products according to invention become after conventional methods recovered, in particular shaped bodies formed green after the wet process, which then - preferably after presses and at increased temperatures hardened to be left. Hierzu is also autoplanos and a Vornhärtung a known, whereby autoclave temperatures between 100 and 240 DEG C, preferably are conventional from 130 to 190 DEG. Vornhärtungsschritte become in particular with temperatures between 200 and 160 DEG C and relative humidities from 60 to 100% during 6 to 24 h performed.



Claims of EP0331866

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Methods to the treatment by cellulose fibers, in particular pulp, in aqueous slurry with more finely divided, preferably more condensed, silica, characterised in that the cellulose fibers in an alkaline solution mixed into a paste with, silica added and after their distribution in the slurry by addition polyelectrolytes in the fibers fixed become on and if necessary.
2. Process according to claim 1, characterised in that an alkaline solution used becomes, which exhibits a pH value within the range of 10 to 13.
13. Process according to claim 1 or 2, characterised in that an alkaline solution used becomes, which exhibits content of 800 to 1200 mval calcium ions.
4. Verfahren after one of the claims. 1 to 3, characterised in that an anionic polyelectrolyte in an amount from 0,005 to 1%, related to the slurry, in low becomes in particular.
5. Process according to one of claims 1 to 4, characterised in that as polyelectrolyte at least a compound from the groups of water-soluble and in waters emulsifiable polymers used becomes.
6. Process according to claim 5, characterised in that as polyelectrolyte at least a compound from the groups of alginates, polyacrylates, polyacrylamides, polyvinyl alcohol, polysaccharides and polypeptides used becomes.
7. Process according to claim 6, characterised in that as polyelectrolyte water-soluble, at least partly soaked polyacrylamides used becomes.
8. Verfahren according to claim 6, characterised in that as polyelectrolyte acrylate copolymer emulsions used becomes.
9. Process according to one of claims 1 to 8, characterised in that the solid content in the slurry on 5 to 30 g/l adjusted becomes.
10. Process according to one of claims 1 to 9, characterised in that silica with a SiO₂-Gehalt between 70 and 90% used becomes.
11. Process according to one of claims 1 to 10, characterised in that amorphous silica with a specific surface area of 10 to 25 m² > 70 used becomes.
12. Process according to claim 11, characterised in that 200 to 300 mass % amorphous silica, related to cellulose fibers, used becomes.
13. Process according to one of claims 1 to 12, characterised in that pulp used will, that forwards and/or during its slurry in the alkaline solution on 18 to 60 DEG SK, preferably on 25 to 40 DEG SK, up-milled becomes.
14. Process according to one of claims 1 to 13, characterised in that Kiefern Sulfatzelebstoff used becomes.
15. Flairated concrete products and/or. Mixtures to its production, characterised in that it content on after one of the claims 1 to 14 treated cellulose fibers exhibit.